

Résistances Du Pont 2041 sur ZrO₂ et diélectrique

Propriétés (valeur et coefficient en température) des résistances Du Pont 2041 (pâte 10 k Ω) sur zircone recouverte par différents diélectriques.

Eigenschaften (Wert und Temperaturkoeffizient) von Du Pont 2041 - Widerständen (10 k Ω -Paste) auf ZrO₂ bedeckt mit verschiedenen Dielektriken.

Thomas Maeder, 12.7.2000

Projet: TEPLAZID.

Mots-clefs: résistances, diélectriques, interactions chimiques, zircone.

1. Introduction	2
2. Expériences	2
3. Résultats	4
4. Conclusions	12

Résumé

Les propriétés (résistance carrée et coefficient en température) de la pâte résistive 10 k Ω Du Pont 2041 ont été étudiées sur 5 diélectriques: ESL 4924, ESL 4702, ESL 4916, Heraeus IP 065 et Du Pont QM 42, déposés sur des substrats en zircone tétragonale.

Le décalage thermomécanique des coefficients en température des résistances (env. +80 ppm/K) donne des coefficients toujours positifs. Les décalages chimiques par rapport à l'alumine sont: ESL 4702 (-10 ppm/K), Du Pont QM42 (+10 ppm/K), Heraeus IP065 (+20 ppm/K), ESL 4924 (+30 ppm/K), ESL 4916 (+60 ppm/K) et directement sur zircone (+60 ppm/K). L'utilisation d'un diélectrique (ESL 4702, Du Pont QM 42 ou probablement Heraeus GPA 98-029) permet donc de diminuer considérablement le coefficient en température des résistances sur zircone.

Kurzfassung

Die Eigenschaften (Quadratwiderstand und Temperaturkoeffizient) der Du Pont 2041 10 k Ω – Widerstandpaste wurden auf 5 Dielektriken studiert: ESL 4924, ESL 4702, ESL 4916, Heraeus IP 065 und Du Pont QM 42, aufgetragen auf Substraten aus tetragonalem Zirkonixyd.

Die thermomechanische Verschiebung der Temperaturkoeffiziente der Widerstände (ca. +80 ppm/K) bewirkt stets positive Temperaturkoeffiziente. Die chemische Verschiebungen gegenüber Al₂O₃ betragen: ESL 4702 (-10 ppm/K), Du Pont QM42 (+10 ppm/K), Heraeus IP065 (+20 ppm/K), ESL 4924 (+30 ppm/K), ESL 4916 (+60 ppm/K) und direkt auf ZrO₂ (+60 ppm/K). Der Einsatz eines Dielektrikums erlaubt deshalb eine starke Absenkung der Temperaturkoeffiziente auf ZrO₂.

1. Introduction

Des essais préliminaires chez Huba Control ont montré que les résistances de jauge Du Pont (DP) 2041 présentent des coefficients en température très élevés (env. +150 ppm/K), ce qui n'est pas explicable par le décalage thermomécanique seul (qui contribue env. +70 à +90 ppm/K). Il y a donc aussi un décalage chimique du coefficient en température de la résistance vers le haut sur la zircone. Afin de le supprimer, voire d'introduire un décalage chimique négatif, on peut introduire un diélectrique entre la zircone et les résistances.

Cette étude vise à évaluer l'effet "chimique" de 5 diélectriques sur les propriétés électriques (valeur et dépendance en température) des résistances DP 2041 (pâte 10 kΩ) : ESL 4924 et ESL 4916 (diélectriques pour l'acier), Heraeus (Her) IP 065 (verre de protection 850°C, « *hermetisches Glas* »), ESL 4702 (diélectrique de protection) et DP QM 42 (diélectrique multicouches pour Al₂O₃), déposés sur des substrats en zircone tétragonale (3.5% Y₂O₃). Cette étude est analogue à celles déjà effectuées sur l'acier¹ et l'alumine².

2. Expériences

Substrats

Les substrats sont en zircone tétragonale (3.5% molaire Y₂O₃) et ont été fournis par Coors (entre-temps devenue CoorsTek, inc.). Leur épaisseur varie environ entre 0.18 et 0.25 mm. Ces substrats n'étaient pas bien plans, et ceux dont la planéité était la plus mauvaise ont été utilisés avec les diélectriques, qui ne peuvent compenser ces défauts que partiellement. Cette mauvaise planéité affecte bien entendu la sérigraphie des résistances, et une dispersion des valeurs plus importante que sur alumine est donc normale ici.

Circuit et pâtes

Le circuit "test patterns" est utilisé ici. Il a comme caractéristiques principales:

- Largeur de résistances 0.6 et 1.5 mm.
- Longueur de résistances 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.5 et 5.0 mm.
- 2 niveaux de conducteurs (terminaisons des résistances), usuellement AgPd et Au.
- 4 zones équivalentes par substrat = 4 (8 = 4 * 2 pour la longueur 0.8 mm) résistances nominale-ment identiques par substrat.

Les terminaisons ESL usuelles sont utilisées dans cette étude : ESL 9635B (Ag:Pd 3:1) et ESL 8837 (or fin). Les résistances (sérigraphie: trame 325 *mesh* / émulsion 40 μm) utilisent la pâte DP 2041 (10 kΩ).

Pour chaque diélectrique / épaisseur de substrat, 1 ou 2 substrats ont été fabriqués, et 4 pour la déposition des résistances directement sur la zircone. Le tableau 2-I ci-dessous recense les numéros de substrat correspondants. Aucune couche de protection n'a été utilisée dans cette étude.

Diélectrique ou séquence de diélectriques	Numéro(s) de substrat
directement sur ZrO ₂	99-116, 99-117, 99-118, 99-119
2 x ESL 4924	99-065, 99-066
2 x ESL 4916	99-161, 99-162
2 x Her IP065	99-160
ESL 4924 - ESL 4702	99-125, 99-126
2 x DP QM42	99-163

Tableau 2-I. Diélectriques utilisés et codes des *Test Patterns* correspondants.

¹ rapport « DP 2041 Widerstände auf 1.4016 (X6Cr17) Edelstahl mit verschiedenen Dielektriken », 3.4.2000.

² rapport « Résistances Du Pont 2041 sur Al₂O₃ et diélectrique », 11.7.2000

Cuisson

Les substrats ont été cuits posés directement sur la bande du four Sierratherm de l'IPM (résistances vers le haut). Le profil long « 60MN_PR » a été utilisé pour la cuisson de chaque couche de diélectrique, et le profil standard « 30MN_PR » pour celle des terminaisons (AgPd, puis Au) et des résistances. Les réglages correspondants du four sont donnés au tableau 2–II ci-dessous. Ces conditions sont identiques aux deux études analogues précédentes, sur acier 1.4016¹ et sur alumine².

Profil	Température nominale [°C]	Vitesse de bande [cm/min]	Zone 1 [°C]	Zone 2 [°C]	Zone 3 [°C]	Zone 4 [°C]	Zone 5 [°C]	Zone 6 [°C]
30MN_PR	850	8.67	540	765	866	867	876	890
60MN_PR	850	5.91	525	730	863	873	884	855

Tableau 2–II. Réglages du four Sierratherm pour le profil standard « 30MN_PR » et long « 60MN_PR ».

Mesures

Les résistances ont été mesurées dans l'armoire climatique Vötsch, à –25°C, +25°C et +100°C, afin de déterminer valeurs et coefficients en température. La valeur nominale de la résistance carrée R_c est donnée à +25°C, et correspond à la moyenne des résistances équivalentes.

$$R_c = \frac{b}{l} \cdot R$$

R_c	résistance carrée
R	résistance à +25°C
b	largeur de la résistance
l	longueur de la résistance (entre terminaisons)

A partir des mesures supplémentaires à –25°C et +100°C, on tire les coefficients en température à „froid“ et à „chaud“ $CTCR$ et $HTCR$:

$$CTCR = \frac{R_{-25^\circ C} - R_{+25^\circ C}}{-R_{+25^\circ C} \cdot 50 \text{ K}}$$

$$HTCR = \frac{R_{+100^\circ C} - R_{+25^\circ C}}{R_{+25^\circ C} \cdot 75 \text{ K}}$$

$CTCR$	coefficient en température à froid, entre +25°C et –25°C
$HTCR$	coefficient en température à chaud, entre +25°C et +100°C
$R_{-25^\circ C, +25^\circ C, +100^\circ C}$	valeur de la résistance, à resp. –25°C, +25°C, et +100°C

Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus sur l'alumine et l'acier, il faut tenir compte du « décalage thermomécanique » du coefficient en température, dû à la dilatation thermique différente de la zircone ou de l'acier par rapport à l'alumine, combinée avec l'effet de jauge des résistances :

$$\Delta TCR_{th} = (\alpha_{sub} - \alpha_{réf}) \cdot (J_l + J_t)$$

ΔTCR_{th}	décalage thermomécanique du coefficient en température
α_{sub}	coefficient de dilatation thermique du substrat étudié
$\alpha_{réf}$	coefficient du substrat de référence (alumine)
J_l	facteur de jauge longitudinal des résistances
J_t	facteur de jauge transverse des résistances

3. Résultats

3.1 Effet de l'interaction substrat - diélectrique - résistance

Afin de s'affranchir dans la mesure du possible des terminaisons, les valeurs et coefficients en température sont donnés pour les résistances les plus longues, aux tableaux 3–I et 3–II (décalages chimiques des coefficients), ainsi qu'aux figures 3–1 et 3–2. Aucun diélectrique ne présente ici des signes de fissuration, et l'adhérence est suffisante pour les tests électriques.

Résistance carrée en fonction du diélectrique

Les valeurs observées sur ZrO₂ directement et sur ZrO₂ + Her IP065 sont plutôt faibles. La tendance à des valeurs élevées observées sur ESL 4924 ou ESL 4924+4702 a déjà été observée sur alumine mince². Il faut toutefois considérer ces observations avec prudence, étant donné la mauvaise planéité des substrats, qui affecte la sérigraphie ; seule la tendance à obtenir des valeurs faibles directement sur ZrO₂ semble être confirmée, vu qu'elle est corroborée par les résultats de Fabien Roduit³ sur des substrats plus plans et qu'elle a déjà été observée chez Huba Control.

Coefficients en température $CTCR$ et $HTCR$

En admettant une dilatation thermique vers la température ambiante de l'ordre de 10–11 pour la zircone, et de 6.5 pour l'alumine, on obtient un décalage thermomécanique d'env. +70–90 ppm/K sur la zircone par rapport à l'alumine, ce qui permet de calculer des coefficients en température corrigés. En soustrayant encore les valeurs observées sur l'alumine (substrat de référence), on obtient le décalage chimique ΔTCR_{ch} du coefficient en température :

$$\Delta TCR_{ch} = TCR_{sub+diél} - TCR_{réf} - \Delta TCR_{th}$$

ΔTCR_{ch}	décalage chimique
$TCR_{sub+diél}$	coefficient en température mesuré
$TCR_{réf}$	coefficient de référence, sur alumine
ΔTCR_{th}	décalage thermomécanique

Les décalages chimiques sont donnés au tableau 3–II, en fonction du diélectrique, et y sont aussi comparés à ceux observés sur alumine² ou sur acier 1.4016¹ :

- Les résistances déposées directement sur la zircone, avec celles déposées sur le diélectrique ESL 4916, présentent les décalages chimiques positifs les plus forts : env. +60 ppm/K. Le décalage chimique observé sur ESL 4916 est identique à celui observé sur acier. Pour les résistances sur zircone, ces valeurs sont confirmées par les mesures de Fabien Roduit³ ($HTCR = 189$ ppm/K).
- Les diélectriques DP QM42 et ESL 4924 donnent des décalages positifs plus faibles, (+10 et +30 ppm/K respectivement), et ces décalages sont grosso modo identiques sur acier et sur alumine, et on peut donc penser qu'ils sont propres à ces diélectriques.
- Un léger décalage positif (env. +20 ppm/K) est obtenu avec Her IP065 sur la zircone. Dans ce cas, cependant, le décalage n'est pas identique sur acier ou alumine ; Her IP065 semble donc diffuser avec le substrat plus facilement que les deux diélectriques susmentionnés, ce qui n'est pas étonnant vu qu'il s'agit d'un verre, quasiment liquide à la température de cuisson.
- La combinaison ESL 4924 + ESL 4702 donne comme sur alumine un décalage chimique négatif favorable. ESL 4924 est superflu sur alumine et zircone, mais constitue une couche d'adhérence nécessaire sur métal. Sur métal, le décalage chimique est considérablement plus négatif, ce qui indique une contribution du substrat métallique.
- Un diélectrique intéressant serait certainement Her GPA 98–029, non étudié ici : il décale légèrement les coefficients en température vers le bas, et présente moins de dispersion dans les propriétés que ESL 4702.

³ projet de semestre « Piézorésistances en couches épaisses pour capteurs à base de zircone ou d'alumine », Fabien Roduit, été 2000.

Sur la base de ces résultats, on peut dire qu'il est favorable de déposer des résistances sur diélectrique sur zircone avec ESL 4702, DP QM42 et probablement Her GPA 98–029. En revanche, ces diélectriques ont tous des coefficients de dilatation thermique plus faibles que la zircone, et il faut donc s'attendre à des contraintes compressives relativement importantes sur le substrat. Her GPA 98–029 devrait convenir le mieux, car il présente un coefficient de dilatation thermique légèrement plus élevé : il faut donc le tester sur zircone.

Her IP065, ESL 4924, ESL 4916 et la déposition directe sur ZrO₂ donnent des coefficients en température beaucoup trop élevés, et sont donc à éviter. De plus, les échantillons dilatométriques ont permis de constater que ESL 4916 adhère très mal sur zircone : il faut donc encore tester l'adhérence de tous ces diélectriques !

Diélectrique / combinaison	<i>CTCR</i> Au longueur 5 mm largeur 0.6 mm [ppm/K]	<i>CTCR</i> Au longueur 5 mm largeur 1.5 mm [ppm/K]	<i>HTCR</i> Au longueur 5 mm largeur 0.6 mm [ppm/K]	<i>HTCR</i> Au longueur 5 mm largeur 1.5 mm [ppm/K]
ESL 4924 – ESL 4702	+72 ± 2	+66 ± 2	+111 ± 3	+106 ± 4
DP QM42 (2x)	+92 ± 1	+89 ± 0	+130 ± 2	+130 ± 1
Her IP065	+98 ± 4	+98 ± 1	+143 ± 2	+144 ± 0
ESL 4924 (2x)	+114 ± 3	+118 ± 3	+149 ± 2	+152 ± 4
directement sur ZrO ₂	+144 ± 2	+148 ± 2	+183 ± 3	+187 ± 3
ESL 4916 (2x)	+144 ± 6	+152 ± 2	+180 ± 3	+189 ± 7

Tableau 3–I. Coefficients en température (moyenne ± écart-type) pour les résistances DP 2041 les plus longues (5 mm) et terminées avec ESL 8837 (Au), en fonction du diélectrique et de la largeur.

Diélectrique / combinaison	Δ<i>CTCR</i> décalage chimique ZrO₂ [ppm/K]	Δ<i>HTCR</i> décalage chimique ZrO₂ [ppm/K]	Δ<i>CTCR</i> décalage chimique 1.4016¹ [ppm/K]	Δ<i>HTCR</i> décalage chimique 1.4016¹ [ppm/K]	Δ<i>CTCR</i> décalage chimique alumine² [ppm/K]	Δ<i>CTCR</i> décalage chimique alumine² [ppm/K]
ESL 4924 – ESL 4702	-4	-17	-79	-83	-25	-27
Her GPA 98–029 (2x)			-12	-21	-4	-11
DP QM42 (2x)	+17	+2	+35	+18	+14	+2
Her IP065	+22	+15	-45	-54	-17	-17
ESL 4924 (2x)	+38	+21	+39	+21	+26	+17
directement sur ZrO ₂	+68	+56				
ESL 4916 (2x)	+68	+52	+62	+46		

Tableau 3–II. Comparaison des décalages chimiques, en fonction du substrat et des diélectriques.

Résistances : longueur 5 mm, largeur 0.6 mm, terminaisons Au.

Référence : sur Al₂O₃, *CTCR* = -4 ppm/K, *HTCR* = +48 ppm/K.

Corrections thermomécaniques : 80 ppm/K (ZrO₂) et 90 ppm/K (acier).

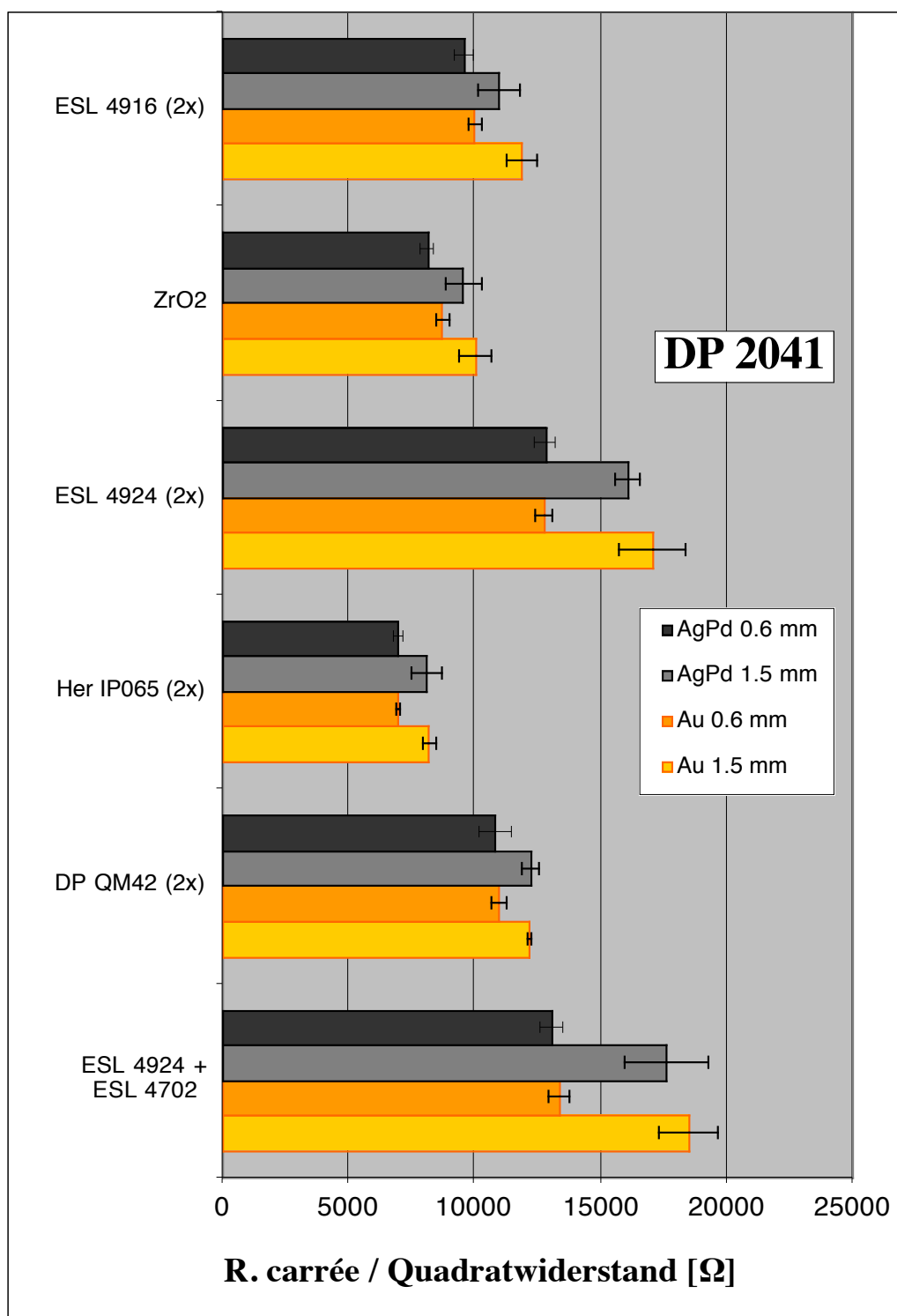


Figure 3–1. Résistances carrées des résistances les plus longues (5 mm), en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂, des terminaisons et de la largeur de résistance (0.6 ou 1.5 mm). Barres d'erreur = écarts-type.
ZrO₂: directement sur ZrO₂.

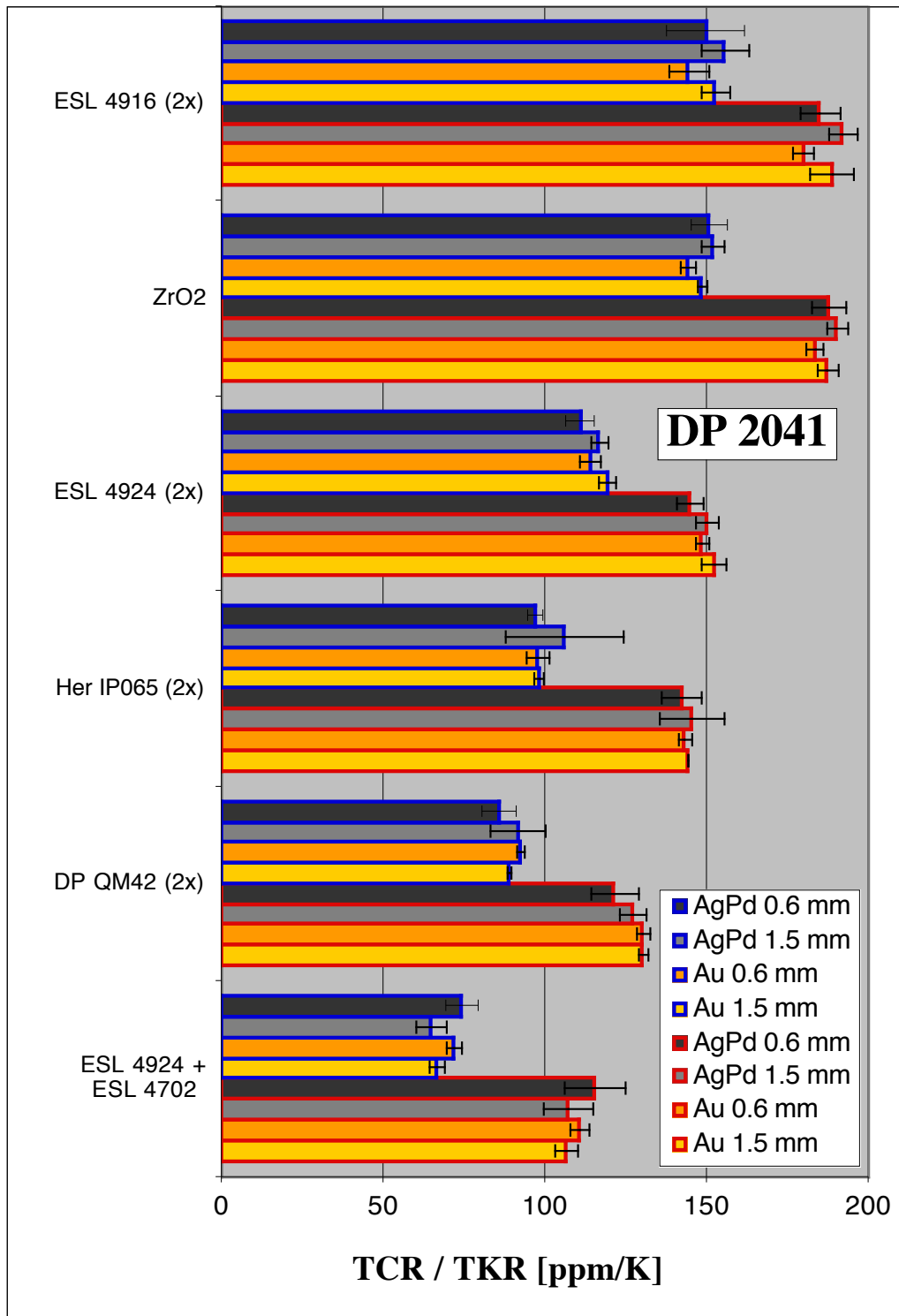


Figure 3–2. Coefficients en température des résistances les plus longues (5 mm), en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂, des terminaisons et de la largeur de résistance (0.6 ou 1.5 mm). Bordure bleue: à froid (CTCR); rouge: à chaud (HTCR). Barres d'erreur = écarts-type. ZrO₂: directement sur ZrO₂.

3.2. Effet de terminaison (AgPd et Au)

Les valeurs de résistance carrée et les coefficients en température sont donnés en fonction de la longueur de résistance aux figures 3–3 à 3–9. Dans un but de clarté, seules les valeurs pour les résistances de 0.6 mm de largeur déposées sur les substrats de 0.50 mm d'épaisseur sont données ; les autres courbes ont sensiblement la même allure.

Avec les terminaisons Au, on obtient essentiellement les mêmes faibles effets de terminaison pour tous les diélectriques ; il s'agit donc d'un effet de sérigraphie. Les courbes de coefficient en température sont très monotones, et simplement décalées sur l'ordonnée des graphiques.

En revanche, l'effet de terminaison sur les coefficients en température diffère sur Ag:Pd 3:1, ce qui indique que la diffusion (vraisemblablement de Ag) est influencée par le diélectrique :

- Sur ESL 4924 et DP QM42, le coefficient en température de DP 2041 diminue assez fortement pour les faibles longueurs (<1 mm). Ce résultat est identique à celui observé sur l'alumine².
- Sur Her IP065, on observe un effet inverse : le coefficient en température est très stable entre 1.5 et 5 mm, mais augmente pour les faibles longueurs. Ce résultat est aussi similaire à celui observé sur l'alumine avec le même diélectrique.
- ESL 4916 et ZrO₂ entraînent une dépendance de la longueur similaire à Her IP065 : les coefficients en température correspondants augmentent en diminuant la longueur, et dépassent +200 ppm/K !
- ESL 4702 donne les valeurs les plus constantes du coefficient en température en fonction de la longueur. De plus, c'est le diélectrique qui donne les coefficients les plus bas (décalage chimique négatif).

Ces résultats, avec les mesures de décalage chimique, parlent fortement en faveur de DP QM42 et ESL 4702. Her GPA 98–029 donne probablement des résultats semblables, mais doit encore être testé.

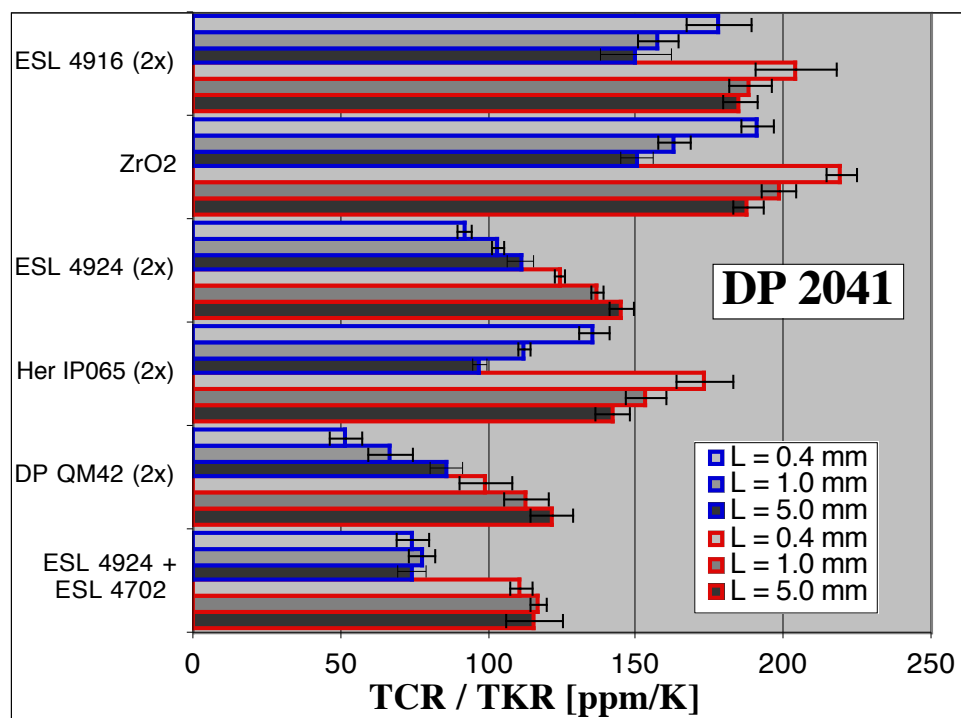


Figure 3–3. Coefficients en température des résistances pour 3 longueurs, en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂. Largeur: 0.6 mm ; terminaisons: ESL 9635B (Ag:Pd 3:1). Bordure bleue: à froid (CTCR); rouge: à chaud (HTCR). Barres d'erreur = écarts-type. ZrO₂: directement sur ZrO₂.

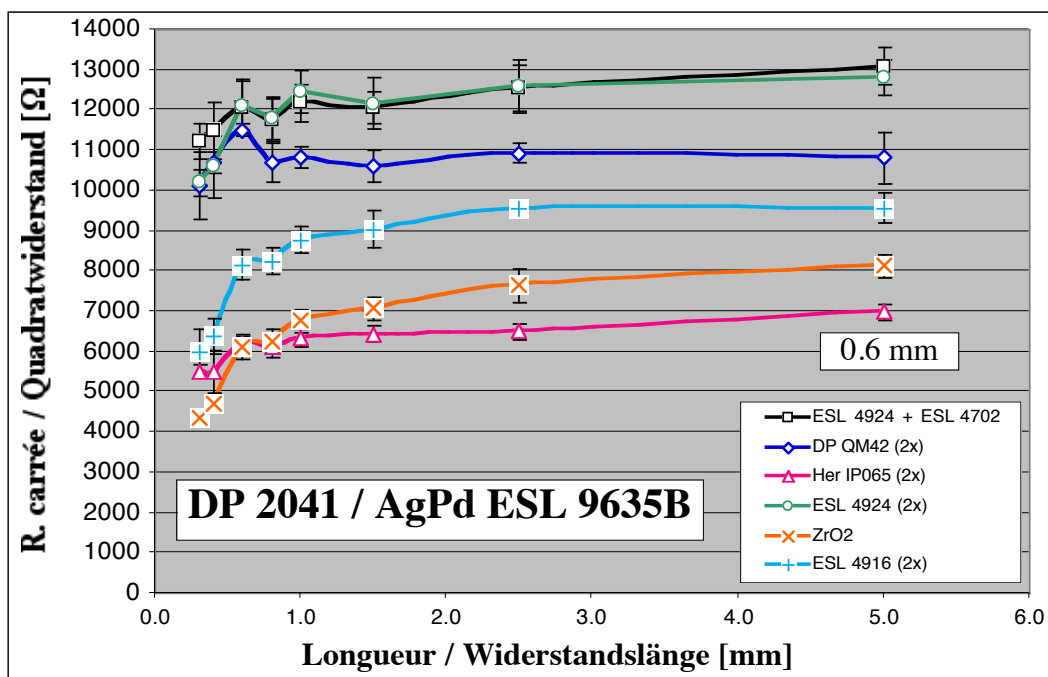


Figure 3-4. Résistance carrée en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂ et de la longueur.
 Largeur: 0.6 mm ; terminaisons: ESL 9635B (Ag:Pd 3:1).
 Barres d'erreur = écarts-type. ZrO₂: directement sur ZrO₂.

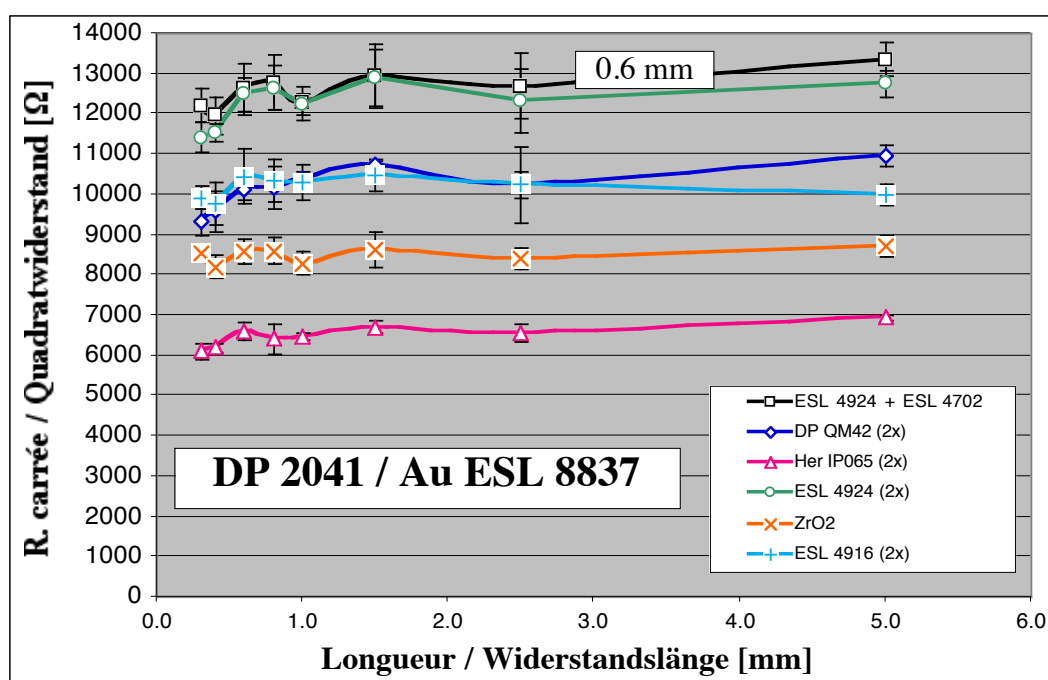


Figure 3-5. Résistance carrée en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂ et de la longueur.
 Largeur: 0.6 mm ; terminaisons: ESL 8837 (Au fin).
 Barres d'erreur = écarts-type. ZrO₂: directement sur ZrO₂.

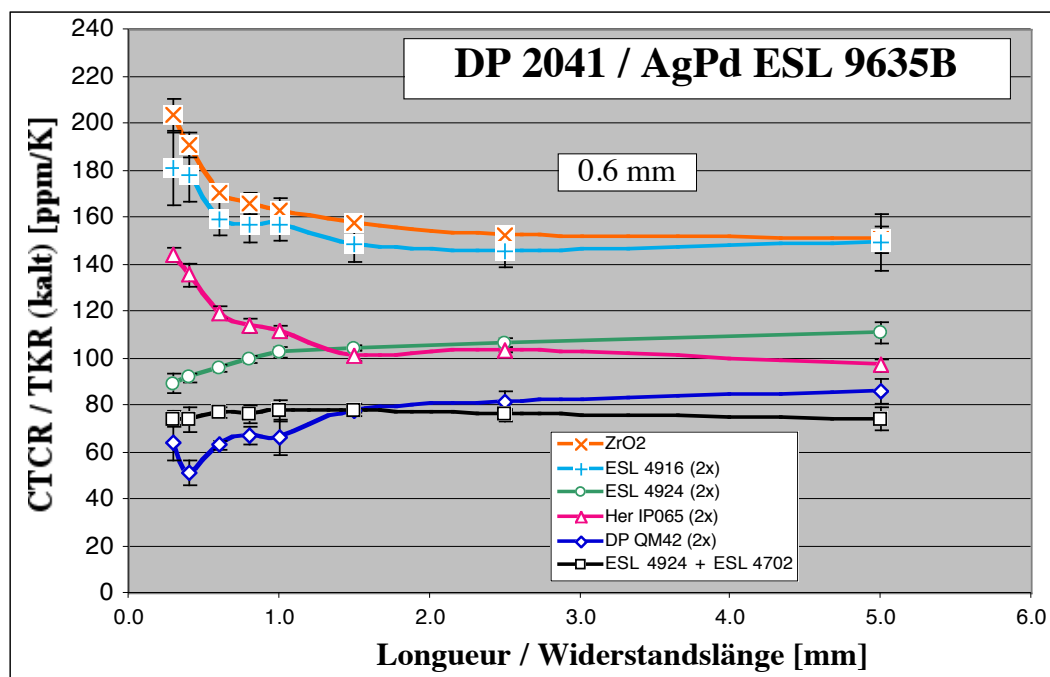


Figure 3–6. Coefficient en température à froid (*CTCR*) en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂ et de la longueur.
 Largeur: 0.6 mm ; terminaisons: ESL 9635B (Ag:Pd 3:1).
 Barres d'erreur = écarts-type. ZrO₂: directement sur ZrO₂.

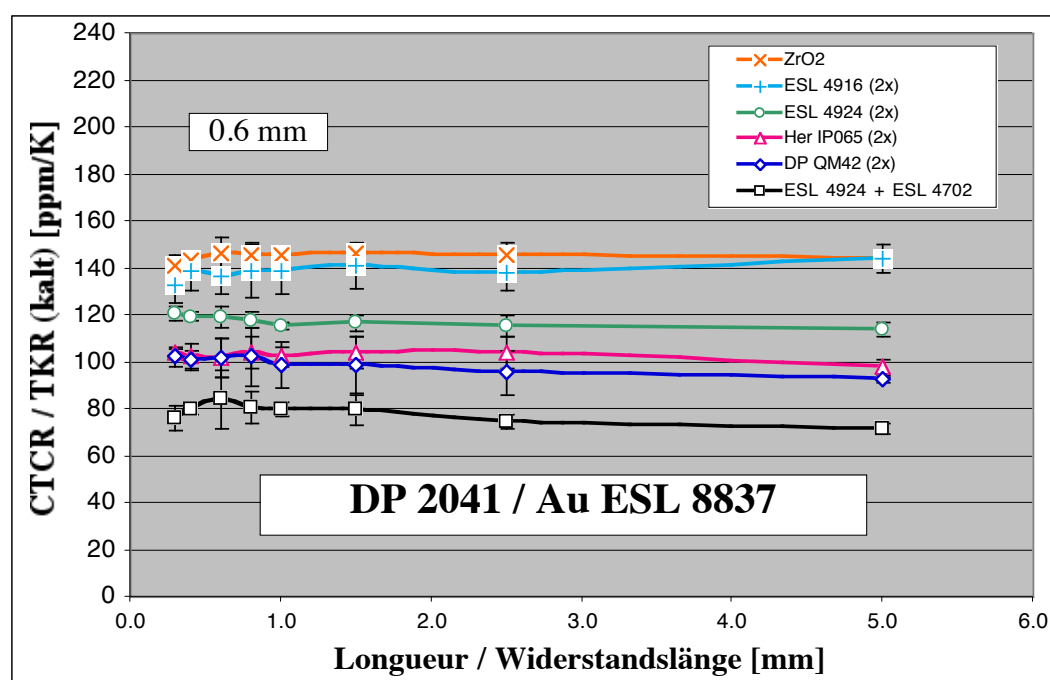


Figure 3–7. Coefficient en température à froid (*CTCR*) en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂ et de la longueur.
 Largeur: 0.6 mm ; terminaisons: ESL 8837 (Au fin).
 Barres d'erreur = écarts-type. ZrO₂: directement sur ZrO₂.

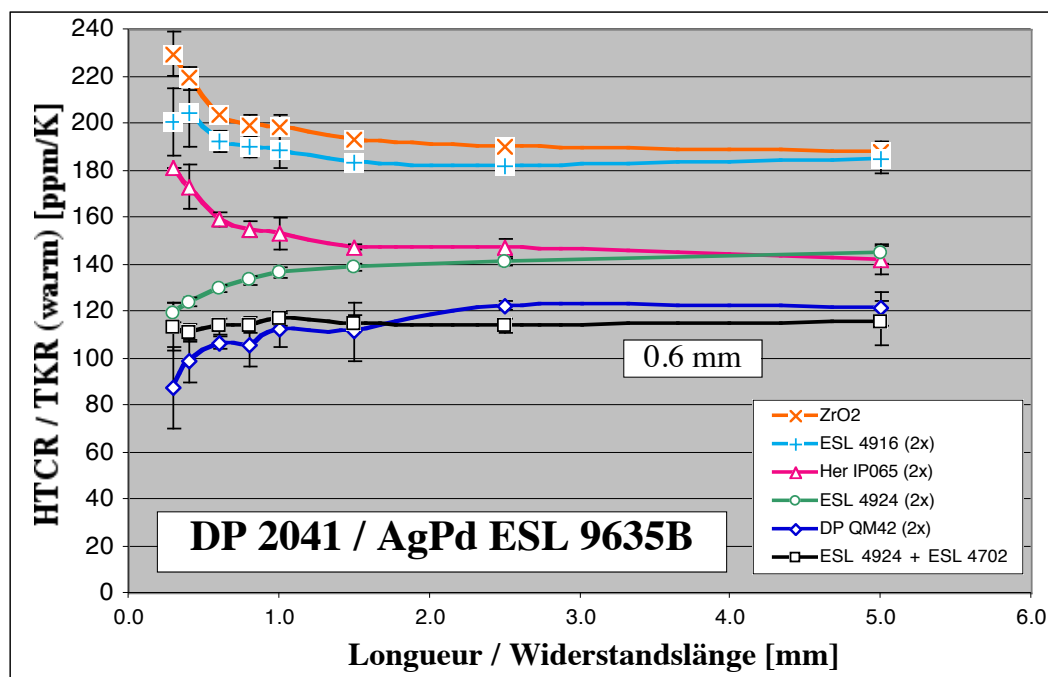


Figure 3-8. Coefficient en température à chaud (*HTCR*) en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂ et de la longueur.
 Largeur: 0.6 mm ; terminaisons: ESL 9635B (Ag:Pd 3:1).
 Barres d'erreur = écarts-type. ZrO₂: directement sur ZrO₂.

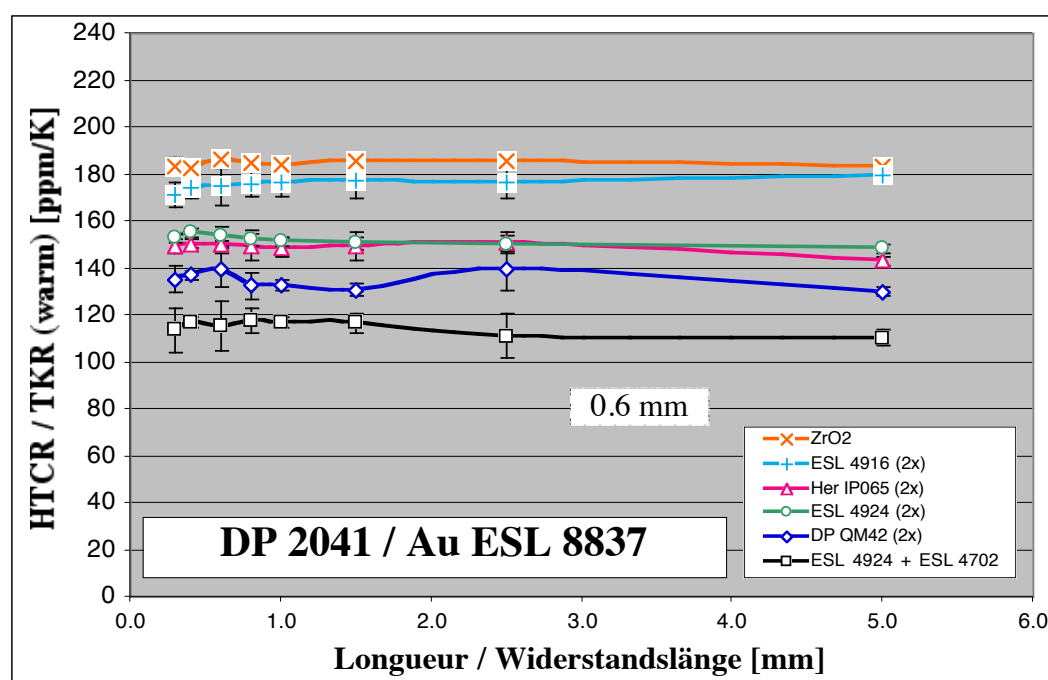


Figure 3-9. Coefficient en température à chaud (*HTCR*) en fonction du diélectrique utilisé sur ZrO₂ et de la longueur.
 Largeur: 0.6 mm ; terminaisons: ESL 8837 (Au fin).
 Barres d'erreur = écarts-type. ZrO₂: directement sur ZrO₂.

4. Conclusions

L'objet de cette étude était la déposition de la pâte résistive 10 k Ω DP 2041 sur plusieurs diélectriques déposés sur zircone, afin de diminuer les coefficients en température de résistances positifs très élevés observés sur ce substrat. La contribution thermomécanique est ici essentiellement constante, et se monte à env. +80 ppm/K pour DP 2041.

Tous les diélectriques ont pu être étudiés, et présentent une adhérence suffisante avec le substrat pour permettre la mesure des propriétés des résistances. En l'absence d'effets de terminaison (résistances de 5 mm terminées or), les décalages suivants des coefficients de température (par rapport aux résistances directement sur alumine) ont été observés : ESL 4702 (-10 ppm/K), DP QM42 (+10 ppm/K), Her IP065 (+20 ppm/K), ESL 4924 (+30 ppm/K), ESL 4916 (+60 ppm/K) et directement sur zircone (+60 ppm/K). Dans le cas de DP QM42, ESL 4924 et ESL 4916, les décalages chimiques sont similaires à ceux observés sur l'acier inox ferritique 1.4016 et l'alumine, et seulement à ceux observés sur alumine dans le cas de ESL 4702.

Sur cette base, on sélectionnerait ESL 4702 ou DP QM42 en tant que diélectrique sur zircone. Her GPA 98-029 doit toutefois encore être testé, car il montre en général d'excellentes propriétés. De plus, étant un diélectrique pour l'acier, la contrainte compressive devrait être un peu plus faible qu'avec ESL 4702 ou DP QM42.